



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459369 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080024668. X

地址 德国路德维希港

(22) 申请日 2010. 06. 01

(72) 发明人 A · 松 H · 克恩

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

09161929. 6 2009. 06. 04 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

代理人 刘金辉 林柏楠

2011. 12. 05

(51) Int. Cl.

(86) PCT申请的申请数据

C08F 220/18 (2006. 01)

PCT/EP2010/057615 2010. 06. 01

C08F 257/02 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

D21H 21/16 (2006. 01)

W02010/139683 DE 2010. 12. 09

C08F 2/28 (2006. 01)

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

一种聚合调节剂存在下进行。

细颗粒阳离子性聚合物水分散体、其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及细碎的阳离子性聚合物水分散体,其可以通过在作为分散剂的阳离子性预聚物水溶液中乳液聚合烯属不饱和单体而得到,其中在聚合引发剂存在下通过在部分至完全水溶性溶剂中以溶液聚合将 (a) 15-40 重量%至少两种不同的各自具有氨基和 / 或季铵基的 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或各自带有氨基和 / 或季铵基的 (甲基) 丙烯酰胺的混合物, (b) 40-85 重量%至少一种任选取代的苯乙烯, (c) 0. 5-5 重量%至少一种包含酸基的烯属不饱和单体和 (d) 0-20 重量%至少一种不同于 (b) 的非离子性烯属不饱和单体聚合而制备第一阳离子性预聚物,其中 (a)+(b)+(c)+(d) 的总和为 100 重量%,然后使该预聚物的溶液 / 分散体与水混合,随后在该预聚物的水溶液中在聚合引发剂存在下使包含 (i) 0-29 重量%至少一种任选取代的苯乙烯, (ii) 50-100 重量%至少一种 C₁-C₁₈ (甲基) 丙烯酸酯, (iii) 0-30 重量%至少一种线性或支化 C₁-C₃₀ 羧酸的乙烯基酯和 (iv) 0-30 重量%至少一种不同于 (i)、(ii) 和 (iii) 的非离子性烯属不饱和单体的单体混合物乳液聚合,其中 (i)+(ii)+(iii)+(iv) 的总和为 100 重量%,并且所述溶液聚合和 / 或乳液聚合在 0-10 重量%至少

1. 一种细碎的阳离子性聚合物水分散体,其可以通过在作为分散剂的阳离子性预聚物水溶液中乳液聚合烯属不饱和单体而得到,其中在聚合引发剂存在下通过在部分至完全水溶混性溶剂中以溶液聚合将如下单体聚合而制备第一阳离子性预聚物:

(a) 15-40 重量%至少两种不同的在每种情况下具有氨基和 / 或季铵基的(甲基)丙烯酸酯和 / 或在每种情况下带有氨基和 / 或季铵基的(甲基)丙烯酰胺的混合物,

(b) 40-85 重量%至少一种任选取代的苯乙烯,

(c) 0.5-5 重量%至少一种包含酸基的烯属不饱和单体,和

(d) 0-20 重量%至少一种不同于(b)的非离子性烯属不饱和单体,

其中(a)+(b)+(c)+(d)的总和为100重量%,

然后将水加入所述预聚物的溶液 / 分散体中,随后在所述预聚物的水溶液中在聚合引发剂存在下使包含如下单体的单体混合物乳液聚合:

(i) 0-29 重量%至少一种任选取代的苯乙烯,

(ii) 50-100 重量%至少一种 C_1-C_{18} (甲基)丙烯酸酯,

(iii) 0-30 重量%至少一种线性或支化 C_1-C_{30} 羧酸的乙烯基酯,和

(iv) 0-30 重量%至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子性烯属不饱和单体,其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%,

并且所述溶液聚合和 / 或乳液聚合任选在 0-10 重量%至少一种聚合调节剂存在下进行。

2. 根据权利要求1的细碎的阳离子性聚合物水分散体,其中所述阳离子性预聚物可以通过如下单体的聚合而得到:

(a) 15-40 重量%选自 N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯的至少两种化合物的混合物,

(b) 40-85 重量%苯乙烯,和

(c) 0.5-5 重量%丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

3. 根据前述权利要求中任一项的细碎的阳离子性聚合物水分散体,其中在第二聚合步骤中使包含如下单体的单体混合物进行乳液聚合:

(i) 0-29 重量%苯乙烯,

(ii) 71-100 重量%丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯的重量比为 3 : 1-1 : 3 的混合物。

4. 根据前述权利要求中任一项的细碎的阳离子性聚合物水分散体,其中所述溶液聚合和 / 或乳液聚合在 0.1-10 重量%至少一种聚合调节剂存在下进行。

5. 根据权利要求4的细碎的阳离子性聚合物水分散体,其中所用聚合调节剂为萘品油烯。

6. 一种通过两步聚合反应制备根据权利要求1-5中任一项的细碎的阳离子性聚合物水分散体的方法,其中在聚合引发剂存在下通过在部分至完全水溶混性溶剂中以溶液聚合将如下单体聚合而制备第一阳离子性预聚物:

(a) 15-40 重量%至少两种不同的在每种情况下具有氨基和 / 或季铵基的(甲基)丙烯酸酯和 / 或在每种情况下带有氨基和 / 或季铵基的(甲基)丙烯酰胺的混合物,

(b) 40-85 重量%至少一种任选取代的苯乙烯,

(c) 0.5-5 重量%至少一种包含酸基的烯属不饱和单体,和

(d) 0-20 重量%至少一种不同于 (b) 的非离子性烯属不饱和单体,其中 (a)+(b)+(c)+(d) 的总和为 100 重量%,

然后将水加入所述预聚物的溶液 / 分散体中,随后在所述预聚物的水溶液中在聚合引发剂存在下使包含如下单体的单体混合物乳液聚合:

(i) 0-29 重量%至少一种任选取代的苯乙烯,

(ii) 50-100 重量%至少一种 C_1-C_{18} (甲基) 丙烯酸酯,

(iii) 0-30 重量%至少一种线性或支化 C_1-C_{30} 羧酸的乙烯基酯,和

(iv) 0-30 重量%至少一种不同于 (i)、(ii) 和 (iii) 的非离子性烯属不饱和单体,其中 (i)+(ii)+(iii)+(iv) 的总和为 100 重量%,

并且所述溶液聚合和 / 或乳液聚合在 0-10 重量%至少一种聚合调节剂存在下进行。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项的细碎的阳离子性聚合物水分散体作为纸张、纸板和卡纸板的胶料的用途。

细颗粒阳离子性聚合物水分散体、其制备方法及其用途

[0001] 本发明涉及可以通过两步聚合得到的细碎的阳离子性聚合物水分散体,其中在第一聚合步骤中作为分散剂制备阳离子性预聚物并随后在烯属不饱和单体存在下在该预聚物的水溶液中进行乳液聚合,涉及一种制备该水分散体的方法及其作为纸张、纸板和卡纸板用胶料的用途。

[0002] DE 24 52 585 A1 公开了可以通过在水相中的两步聚合得到的共聚物水分散体,其中首先通过在水相中共聚而制备含酸基的单体和具有叔或季氨基或包含氮的杂环基团的烯属不饱和单体的共聚物,然后在进一步共聚下加入苯乙烯和 / 或丙烯腈和任选的 (甲基) 丙烯酸酯以及任选的其他烯属不饱和单体并完成聚合。将如此制备的聚合物分散体用作纸张胶料。

[0003] DE 24 54 397 A1 公开了通过在阳离子性聚合物分散剂 / 保护性胶体存在下乳液聚合烯属不饱和单体而制备的阳离子性共聚物水分散体。为此,通过疏水性烯属不饱和单体与包含季氮或叔氮的单体在水溶混性溶剂,优选醇或丙酮中溶液聚合而合成预聚物。在加入水和甲酸以质子化叔氨基之后,随后使疏水性单体如苯乙烯、丙烯腈、(甲基) 丙烯酸酯和 / 或丁二烯任选与至多 10 重量% α , β - 单烯属不饱和羧酸在该预聚物的水溶液中通过乳液聚合方法共聚。选择单体以使该共聚物的玻璃化转变温度为 -15°C 至 $+60^{\circ}\text{C}$ 。将可如此得到的分散体用作纸张、皮革或片状纺织品结构体的涂料以及纸张的胶料。

[0004] EP 0 051 144 A1 描述了通过两步聚合制备的细碎的两性聚合物水分散体。在该制备的第一步中,在水溶混性溶剂中以溶液共聚合成低分子量预聚物,其中所用单体混合物除了其他单体外包含在每种情况下基于每 mol 带有氨基和 / 或季氨基的含氮单体为 0.5-1.5mol 的烯属不饱和羧酸。然后将该预聚物分散于水中并使用常规水溶性引发剂以乳液聚合与非离子性烯属不饱和单体反应。所得分散体用做纸张的浆内胶料 (Masseleimungsmittel) 和表面胶料 (**Oberflächenleimungsmittel**)。

[0005] EP 0 058 313 A1 公开了阳离子性纸张胶料,其可以通过首先通过在醇中溶液聚合制备由丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙酯和 / 或甲基丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙酯、苯乙烯和丙烯腈构成的水溶性阳离子性三元共聚物而得到。在随后的季铵化反应之后,至少 10% 存在的 N,N- 二甲基氨基应以季化形式存在且其余部分以质子化形式存在。将该三元共聚物在丙烯腈 / 甲基丙烯腈和 (甲基) 丙烯酸酯的单体混合物的随后自由基乳液聚合中用作乳化剂。

[0006] US 4,659,431 描述了一种同样由两步法制备的阳离子性纸张胶料。首先通过在醇中的溶液聚合方法聚合由丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙酯和 / 或甲基丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙酯、苯乙烯和丙烯腈构成的单体混合物而制备三元共聚物。然后将至少 10% 的 N,N- 二甲基氨基季化,同时其余部分以质子化形式存在。将该三元共聚物在包含至多 90 重量% 丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈、5-95 重量% 苯乙烯和 5-95 重量% (甲基) 丙烯酸酯的单体混合物的自由基乳液聚合中用作乳化剂。

[0007] EP 1 180 527 A1 公开了用作纸张的浆内胶料和表面胶料的细碎的阳离子性聚合物水分散体。该分散体的制备同样以两步法进行,其中首先在饱和 C1-C6 羧酸中合成溶液

聚合物,然后将其用于任选取代的苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯的乳液聚合。所述乳液聚合使用常规水溶性引发剂如过氧化物与氧化还原体系一起进行。

[0008] WO 05/121195 A1 公开了其他细碎的两性聚合物水分散体,其适合作为纸张、纸板和卡纸板的胶料。这些分散体同样以两步法制备。首先由具有游离的、质子化和 / 或季化氨基的(甲基)丙烯酸酯和 / 或(甲基)丙烯酰胺和任选取代的苯乙烯、任选丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈、包含酸基的烯属不饱和单体和任选的与其不同的非离子性烯属不饱和单体制备预聚物。然后使如此得到的预聚物的水溶液与至少一种非离子性烯属不饱和单体进行乳液聚合。该至少一种烯属不饱和单体可以是任选取代的苯乙烯、 C_1-C_{18} (甲基)丙烯酸酯和任选的与其不同的非离子性烯属不饱和单体。

[0009] WO 08/071690 A1 描述了另一种细碎的阳离子性聚合物分散体,其同样用作纸张、纸板和卡纸板的胶料。在两步法中,首先由(甲基)丙烯酸酯、任选取代的苯乙烯、任选的丙烯腈或(甲基)丙烯腈、烯属不饱和羧酸或羧酸酐和任选的与其不同的烯属不饱和单体制备预聚物。然后使该预聚物的水溶液以乳液聚合与丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈、 C_1-C_4 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、 C_6-C_{14} 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和任选的与其不同的非离子性单体反应。

[0010] 然而,在纸张工业中持续需要用于生产纸张、纸板和卡纸板的新型且更有效的浆内胶料和表面胶料。

[0011] 因此,本发明的目的是提供与已知的聚合物分散体相比作为纸张胶料具有改进效力的其他聚合物分散体。

[0012] 根据本发明,该目的由细碎的阳离子性聚合物水分散体实现,所述分散体可以通过在作为分散剂的阳离子性预聚物水溶液中乳液聚合烯属不饱和单体而得到,其中在聚合引发剂存在下通过在部分至完全水溶混性溶剂中以溶液聚合将如下单体聚合而制备第一阳离子性预聚物:

[0013] (a) 15-40 重量%至少两种不同的在每种情况下具有氨基和 / 或季铵基的(甲基)丙烯酸酯和 / 或在每种情况下带有氨基和 / 或季铵基的(甲基)丙烯酰胺的混合物,

[0014] (b) 40-85 重量%至少一种任选取代的苯乙烯,

[0015] (c) 0.5-5 重量%至少一种包含酸基的烯属不饱和单体,和

[0016] (d) 0-20 重量%至少一种不同于(b)的非离子性烯属不饱和单体,

[0017] 其中(a)+(b)+(c)+(d)的总和为100重量%,

[0018] 然后将水加入所述预聚物的溶液 / 分散体中,随后在所述预聚物的水溶液中在聚合引发剂存在下使包含如下单体的单体混合物乳液聚合:

[0019] (i) 0-29 重量%至少一种任选取代的苯乙烯,

[0020] (ii) 50-100 重量%至少一种 C_1-C_{18} (甲基)丙烯酸酯,

[0021] (iii) 0-30 重量%至少一种线性或支化 C_1-C_{30} 羧酸的乙烯基酯,和

[0022] (iv) 0-30 重量%至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子性烯属不饱和单体,其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%,

[0023] 并且任选在0-10重量%至少一种聚合调节剂存在下进行溶液聚合和 / 或乳液聚合。

[0024] 在该预聚物中引入的阳离子性和 / 或碱性单体(a)的摩尔量当然总是高于阴离子

性单体 (c) 的量,从而使该预聚物呈阳离子性。

[0025] 用作乳液聚合的分散剂或保护性胶体的阳离子性预聚物在该聚合的第一步中制备。它为溶液聚合物,需要的话可以储存较长时间。通常在其制备之后立即在该聚合的第二步中将它用作分散剂。

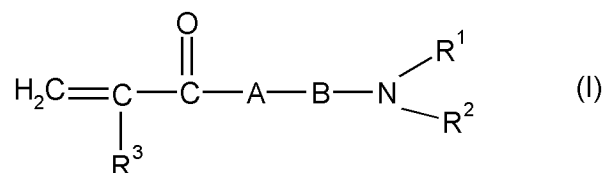
[0026] 阳离子性预聚物可以通过在至少一种聚合引发剂存在下聚合上述单体混合物 (a)、(b)、(c) 和任选的 (d) 而得到。

[0027] 为了制备该预聚物,将至少两种不同的在每种情况下具有氨基和 / 或季铵基的阳离子性或碱性 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或不同的在每种情况下带有氨基和 / 或季铵基的阳离子性或碱性 (甲基) 丙烯酰胺的混合物用作 (a) 组单体。当然可以仅使用至少两种不同的 (甲基) 丙烯酸酯的混合物或至少两种不同的 (甲基) 丙烯酰胺的混合物。还可以使用至少一种 (甲基) 丙烯酸酯和至少一种 (甲基) 丙烯酰胺的混合物。

[0028] 在第一聚合步骤中制备的预聚物包含带有氨基和 / 或季铵基的含氮单体作为组分 (a)。

[0029] 具有氨基的该类化合物是通式 (I) 的那些:

[0030]



[0031] 其中

[0032] A 为 O、NH,

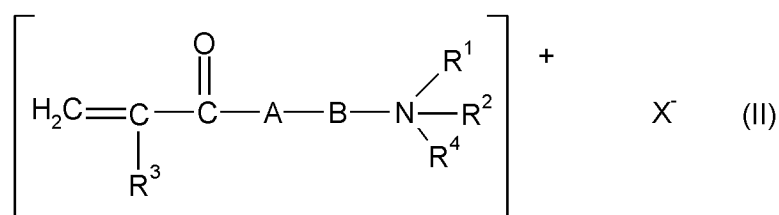
[0033] B 为 C_nH_{2n} , 其中 n 为 1-8 的整数,

[0034] R^1 、 R^2 为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, 其中 m 为 1-4 的整数, 且

[0035] R^3 为 H、 CH_3 。

[0036] 具有季铵基团的化合物可以借助下式 (II) 表征:

[0037]



[0038] 其中

[0039] X^- 为 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $\text{CH}_3\text{-OSO}_3^-$,

[0040] R^4 为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, m 为 1-4 的整数, 且

[0041] 其余取代基具有上述含义。

[0042] 式 (II) 化合物通常称为阳离子性单体,而式 (I) 的那些通常称为碱性单体。碱性烯属不饱和单体例如为氨基醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯、丙烯酸 N, N-二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N, N-二乙基氨基乙酯、丙烯酸 N, N-二甲基氨基丙酯、甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基丙酯、丙烯酸 N, N-二丁基氨基丙酯、甲基丙烯酸 N, N-二丁基氨基丙酯、丙烯酸 N, N-二甲基氨基戊酯, 包含

氨基的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的衍生物如 N, N- 二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N, N- 二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N, N- 二甲基氨基丙基丙烯酰胺和 N, N- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺。

[0043] 式 (II) 的季铵化合物通过使式 (I) 的碱性单体与已知季化剂如甲基氯、苄基氯、乙基氯、丁基溴、硫酸二甲酯和硫酸二乙酯或表氯醇反应而得到。在季化形式下, 这些单体失去其碱性特征。作为实例可以提到下列: 丙烯酸 N, N, N- 三甲胺基乙酯氯化物、甲基丙烯酸 N, N, N- 三甲胺基乙酯氯化物、N, N, N- 三甲胺基乙基甲基丙烯酰胺氯化物、N, N, N- 三甲胺基丙基丙烯酰胺氯化物、N, N, N- 三甲胺基丙基甲基丙烯酰胺氯化物、N, N, N- 三甲胺基乙基丙烯酰胺氯化物以及对应的甲基硫酸盐和硫酸盐。

[0044] (a) 组单体优选选自 N, N- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯和丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯, 并且在每种情况下以与至少一种无机酸或羧酸的盐形式和 / 或以季化形式使用。优选的季化剂为甲基氯。

[0045] (a) 组单体基于单体混合物 (a)-(d) 以 15-40 重量%, 优选 20-35 重量% 的量用于该预聚物的制备中。

[0046] 为了制备该预聚物, 将任选取代的苯乙烯如苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯或乙基苯乙烯用作 (b) 组单体。(b) 组单体以 40-70 重量%, 优选 50-70 重量% 的量存在于包含 (a)-(d) 的单体混合物中。

[0047] (c) 组单体的实例是烯属不饱和 C_3 - C_6 羧酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、乙基丙烯酸、巴豆酸, 烯属不饱和二羧酸的单酯, 如马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、马来酸单乙酯、富马酸单乙酯、马来酸单丙酯、富马酸单丙酯、马来酸单正丁酯和富马酸单正丁酯, 以及苯乙烯羧酸和烯属不饱和酸酐, 如马来酸酐和衣康酸酐。取决于用于第一聚合步骤中的溶剂的水含量, 单体的酸酐基团水解成羧基。若在第一聚合步骤中得到的聚合物溶液事实上用水稀释, 则酸酐基团在每种情况下在第二聚合步骤之前水解。此外, 包含磺基和 / 或膦酸基团的单体如 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙烷磺酸和乙烯基膦酸适合作为单体 (c)。包含酸基的单体可以以游离酸基形式和部分或完全用碱金属碱、碱土金属碱、氨和 / 或胺中和的形式使用。例如, 将氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠、碳酸氢钠、氨、三甲胺、三乙胺、吗啉、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或二亚乙基三胺用于中和单体的酸基。当然可以使用两种或更多种碱作为中和剂。在该组单体中, 优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸或任何所需比例的丙烯酸和甲基丙烯酸的混合物。(c) 组单体以 0.5-5 重量%, 优选 0.7-3.5 重量% 的量存在于包含 (a)-(d) 的单体混合物中。

[0048] 用于制备该预聚物的单体混合物可以包含不同于单体 (b) 的非离子性烯属不饱和单体 (d)。该类单体的实例是酰胺, 如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 甲基丙烯酰胺、N- 甲基甲基丙烯酰胺、N- 乙基丙烯酰胺和 N- 乙基甲基丙烯酰胺; 乙烯基化合物, 如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或乙烯基甲酰胺; C_1 - C_{18} (甲基) 丙烯酸酯, 如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或通过使至少一个氧化乙烯单元

反应而制备的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,例如甲基丙烯酸羟乙基酯或二甘醇单甲基丙烯酸酯。当然还可以使用所述单体的混合物。若使用 (d) 组单体,则它们基于单体混合物中单体 (a)-(d) 的总量以至多 20 重量%,通常至多 10 重量%的量存在。

[0049] 单体 (a)-(d) 以重量%表示的数据总和总是为 100。

[0050] 优选的细碎的阳离子性聚合物分散体为其中阳离子性预聚物可以通过如下单体的聚合而得到的那些:

[0051] (a) 15-40 重量%选自 N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯的至少两种化合物的混合物,

[0052] (b) 40-85 重量%苯乙烯,和

[0053] (c) 0.5-5 重量%丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

[0054] 在第一聚合步骤中,在可以包含至多 15 重量%水的部分或完全水溶混性溶剂中通过溶液聚合方法将单体 (a)-(d) 聚合。优选使用基本无水溶剂。该溶剂通常包含至多约 1 重量%水。合适溶剂的实例是 C_1 - C_3 羧酸,如甲酸、乙酸和丙酸,醇类,如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇,酮类,如丙酮和甲基乙基酮,酰胺类,如二甲基甲酰胺,以及二甲亚砜,碳酸酯类,如碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯,以及四氢呋喃。若使用不含酸基的溶剂,则优选在聚合之前中和包含酸基的单体 (c)。在第一聚合步骤中,优选使用无水甲酸、无水乙酸或异丙醇。此时优选同样以无水形式使用其他反应物。

[0055] 在第一聚合步骤中的溶液聚合在聚合引发剂存在下进行,所述聚合引发剂聚合条件下在 20-160°C,优选 60-120°C 的温度下形成自由基。若聚合温度高于所用溶剂的沸点,则聚合在升高的压力下进行,例如在装备有搅拌器的高压釜中进行。优选使用的引发剂是溶于有机水溶混性溶剂中的那些,例如偶氮二异丁腈、过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过新戊酸叔丁酯、过氧化月桂酰、过氧化二叔丁基、氢过氧化叔丁基和过氧化氢,任选在重金属阳离子如铁、铈或锰的阳离子存在下。

[0056] 基于该溶剂,单体以使得获得的聚合物溶液具有 15-70 重量%,优选 30-65 重量%的聚合物含量的量用于第一聚合步骤中。聚合物优选可溶于部分至完全水溶混性有机溶剂中而得到清澈溶液。将在第一步中得到的溶液聚合物用作随后的乳液聚合的分散剂 / 保护性胶体或者可能的话用作种子。为此,必须向该预聚物溶液中加入水或者将该聚合物溶液引入水中。得到还可以包含分散级分的聚合物水溶液(胶体溶液),可以由其蒸除所述部分至完全水溶混性有机溶剂,任选在减压下蒸除。

[0057] 在第一步中制备的阳离子性预聚物具有较低分子量,例如 M_w 为 1000-100000,优选 5000-50000(通过光散射测定)。分子量分布和质均分子量的测定可以通过本领域技术人员已知的方法进行,例如凝胶渗透色谱法、光散射或超离心。

[0058] 在第一聚合步骤中制备的溶液聚合物在已经加入水的聚合物溶液中的浓度例如为 2-35 重量%,优选 15-25 重量%。然后将已经加入水的预聚物溶液在聚合的第二步骤中用作最初加入的混合物或乳化剂 / 保护性胶体以及可能的话用作乳液聚合的种子。

[0059] 在该预聚物的水溶液中,在第二聚合步骤中进行乳液聚合物的制备。

[0060] 为此,使包含如下单体的单体混合物聚合:

[0061] (i) 0-29 重量%至少一种任选取代的苯乙烯,

[0062] (ii) 50-100 重量%至少一种 C_1 - C_{18} (甲基)丙烯酸酯,

[0063] (iii) 0-30 重量%至少一种线性或支化 C_1-C_{30} 羧酸的乙烯基酯, 和

[0064] (iv) 0-30 重量%至少一种不同于 (i)、(ii) 和 (iii) 的非离子性单体, 其中 (i)+(ii)+(iii)+(iv) 的总和为 100 重量%。

[0065] (i) 组单体对应于阳离子性预聚物的 (b) 组的那些。

[0066] (ii) 组单体包括 C_1-C_{18} 醇的 (甲基) 丙烯酸酯。单体 (ii) 例如为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯和甲基丙烯酸十四烷基酯。在该组单体中, 优选使用丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯, 在每种情况下单独或以任何所需混合物使用。在丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯的该类混合物中, 重量比通常为 3 : 1-1 : 3。然而, 丙烯酸乙基己酯和甲基丙烯酸乙基己酯也是合适的。

[0067] (iii) 组单体是线性或支化 C_1-C_{30} 羧酸的乙烯基酯。该类羧酸是饱和和直链的, 如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸 (十二烷酸)、十三烷酸、肉豆蔻酸 (十四烷酸)、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、二十烷酸、二十二烷酸、廿四酸 (二十四烷酸)、蜡酸、蜂花酸 (三十烷酸)。根据本发明, 饱和的支化羧酸, 如异丁酸、异戊酸 (3- 甲基丁酸) 和结核硬脂酸 (tubercolostearins **äure**) 以及高度支化的饱和羧酸也是合适的。后者由术语支链烷烃羧酸已知, 如新戊酸、新己酸、新庚酸、新辛酸、新壬酸和新癸酸。合适的线性或支化 C_1-C_{30} 羧酸的乙烯基酯例如为月桂酸乙酯、硬脂酸乙酯、丙酸乙酯、支链烷烃羧酸乙酯、乙酸乙酯、丙基庚酸乙酯、新癸酸乙酯 (来自 Hexion Specialty Chemicals 的 **VeoVa**[®] 10)、新壬酸乙酯 (来自 Hexion Specialty Chemicals 的 **VeoVa**[®] 9) 和壬酸乙酯。

[0068] 合适 (iv) 组单体的实例是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基甲基丙烯酰胺、N- C_1-C_{18} 烷基丙烯酰胺、N- C_1-C_{18} 烷基甲基丙烯酰胺、N- 乙烯基酰胺、 C_1-C_{18} 烷基乙烯基醚、单烯属不饱和单羧酸和二羧酸的羟烷基酯以及与聚 C_2-C_4 亚烷基二醇的酯。

[0069] (iv) 组单体此外还包括已经在 (a) 下提到且具有至少一个可以在含水介质中质子化的氨基和 / 或季铵基的单烯属不饱和单体。

[0070] 此外, 还可以将交联单体用作单体 (iv)。该类交联剂的实例是丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、烷氧基化二元醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、二乙烯基脲和 / 或共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯。

[0071] 取决于预期的用途, (iv) 组单体还可以包括所谓的官能单体, 即除了可聚合 $C=C$ 双键外还具有反应性官能团, 例如环氧乙烷基团、反应性羰基如乙酰乙酰基、异氰酸酯基团、N- 羟基甲基、N- 烷氧基甲基、三烷基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基或其他对亲核试剂呈反应性的基团的单体。

[0072] 优选包含如下组分的单体混合物:

[0073] (i) 0-29 重量% 苯乙烯,

[0074] (ii) 71-100 重量% 丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯的重量比为 3 : 1-1 : 3 的混合物。

[0075] 单体 (i)、(ii)、任选的 (iii) 和任选的 (iv) 的聚合通过乳液聚合方法进行, 即待聚合单体作为水乳液存在于聚合混合物中。上述阳离子性预聚物用于稳定单体乳液。

[0076] 乳液聚合通常在 40-150°C, 优选 60-90°C 的温度下在常规量的优选水溶性聚合引发剂存在下进行。基于待聚合单体通常使用 0.2-4 重量%, 优选 0.5-2 重量% 的至少一种引发剂。合适的引发剂例如为偶氮化合物、过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、无机过氧化物和氧化还原体系, 如过氧化氢和抗坏血酸的组合或氢过氧化叔丁基和抗坏血酸的组合。为了活化, 氧化还原体系此外可以包含重金属阳离子, 如镧、锰或铁 (II) 离子。

[0077] 在乳液聚合中, 单体可以直接计量加入最初加入的混合物中或者可以将它们以水乳液或微粒乳状液形式供入聚合批料中。为了在水中乳化单体, 例如可以将一部分用水稀释且由第一聚合步骤得到的预聚物用作乳化剂或者借助常规非离子性、阴离子性、阳离子性或两性乳化剂在水中乳化单体。

[0078] 常规乳化剂仅在需要时使用。其用量例如为 0.05-3 重量%, 优选 0.5-2 重量%。常规乳化剂详细描述于文献中, 例如参见 M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, 第 3 版, Synapse Information Resources Inc.。常规乳化剂的实例是长链一元醇 (C₁₀-C₂₂ 链烷醇) 与 4-50mol 氧化乙烯和 / 或氧化丙烯 /mol 醇或用硫酸酯化的乙氧基化酚或烷氧基化醇的反应产物, 它们通常以碱中和形式使用。其他常规乳化剂例如为链烷磺酸钠, 烷基硫酸钠, 十二烷基苯磺酸钠, 磺基琥珀酸酯, 季烷基铵盐, 烷基苄基铵盐, 如二甲基 -C₁₂-C₁₈ 烷基苄基氯化铵, 伯、仲和叔脂肪胺盐, 季酰胺基胺化合物, 烷基吡啶鎓盐、烷基咪唑啉鎓盐和烷基噁唑啉鎓盐。然而, 优选不使用乳化剂。

[0079] 为进行乳液聚合而计量加入单体可以连续或分批进行。使用单体混合物, 可以作为混合物或者分开地或者以逐步或梯度程序进行单体的计量加入。加料可以在计量加入期间均匀地或非均匀地, 即以改变的计量速率进行。通过向最初加入的包含该预聚物的溶液 / 分散体的混合物中加入一部分单体, 可以借助溶胀程序计量加入。

[0080] 在本发明的优选实施方案中, 在聚合调节剂存在下进行溶液聚合和 / 或乳液聚合。合适的调节剂例如为硫醇, 如乙基硫醇、正丁基硫醇、叔丁基硫醇、正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇, 巯基乙酸或四溴化碳。此外, 合适的调节剂选自萜烯类, 优选单环萜烯类, 特别优选 **蒎**二烯类。在所述 **蒎**二烯类的调节剂中, 非常特别优选萜品油烯。若使用聚合调节剂, 则调节剂的量例如为 0.1-10 重量%, 优选 0.5-5 重量%。

[0081] 在第二聚合步骤中, 反应混合物的 pH 例如为 1-5, 通常为 2-4。

[0082] 为了从聚合物分散体中尽可能基本除去剩余单体, 有利的是在实际聚合结束之后进行后聚合。为此, 例如在主聚合结束之后向聚合物分散体中加入选自过氧化氢、过氧化物、氢过氧化物和 / 或偶氮引发剂的引发剂。引发剂与合适还原剂如抗坏血酸或亚硫酸氢钠的组合也是可能的。优选使用油溶性、微水溶性引发剂, 例如常规有机过氧化物, 如过氧化二苯甲酰、过氧化二叔丁基、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯或过氧二碳酸二环己基酯。对于后聚合, 例如将反应混合物加热到对应于进行主聚合的温度或至多低 20°C, 优选

至多低 10°C 的温度。主聚合在聚合引发剂消耗掉或单体转化率例如为至少 98%，优选至少 99.5% 时完全。对于后聚合，优选使用氢过氧化叔丁基。聚合例如在 40–110°C，通常为 50–105°C 的温度下进行。

[0083] 在第二聚合步骤中，得到由于该预聚物的组成而具有阳离子性性能的细碎聚合物水分散体。分散颗粒的平均粒度例如为 5–250nm，优选 < 100nm，特别优选 10–60nm。平均粒度可以通过本领域技术人员已知的方法如激光相关光谱法、超离心或 CHDF 测定。分散聚合物颗粒粒度的另一度量是 LT 值。为了测定 LT 值（透光率），在每种情况下在边长为 2.5cm 的皿中用波长为 600nm 的光以浓度为 0.1 重量% 的含水配制剂测量待研究的聚合物分散体。可以由测量值计算平均粒度，参见 B. Verner, M. Bárta, B. Sedláček, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles, Prague 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1。

[0084] 在乳液聚合中得到的水分散体的聚合物浓度例如为 15–45 重量%，优选 25–35 重量%。

[0085] 本发明还涉及一种制备细碎的阳离子性聚合物水分散体的方法，所述水分散体如上所述且可以通过在作为分散剂的阳离子性预聚物的水溶液中乳液聚合烯属不饱和单体而得到，其中在聚合引发剂存在下通过在部分至完全水溶混性溶剂中以溶液聚合将如下单体聚合而制备第一阳离子性预聚物：

[0086] (a) 15–40 重量% 至少两种不同的在每种情况下具有氨基和 / 或季铵基的（甲基）丙烯酸酯和 / 或在每种情况下带有氨基和 / 或季铵基的（甲基）丙烯酰胺的混合物，

[0087] (b) 40–85 重量% 至少一种任选取代的苯乙烯，

[0088] (c) 0.5–5 重量% 至少一种包含酸基的烯属不饱和单体，和

[0089] (d) 0–20 重量% 至少一种不同于 (b) 的非离子性烯属不饱和单体，其中 (a)+(b)+(c)+(d) 的总和为 100 重量%，

[0090] 将水加入所述预聚物的溶液 / 分散体中，随后在所述预聚物的水溶液中在聚合引发剂存在下使包含如下单体的单体混合物乳液聚合：

[0091] (i) 0–29 重量% 至少一种任选取代的苯乙烯，

[0092] (ii) 50–100 重量% 至少一种 C₁–C₁₈（甲基）丙烯酸酯，

[0093] (iii) 0–30 重量% 至少一种线性或支化 C₁–C₃₀ 羧酸的乙烯基酯，和

[0094] (iv) 0–30 重量% 至少一种不同于 (i)、(ii) 和 (iii) 的非离子性烯属不饱和单体，其中 (i)+(ii)+(iii)+(iv) 的总和为 100 重量%，

[0095] 并且所述溶液聚合和 / 或乳液聚合在 0–10 重量% 至少一种聚合调节剂存在下进行。

[0096] 上述细碎的阳离子性聚合物水分散体用作纸张、纸板和卡纸板用胶料。它们可以用于生产所有纸张品种，例如书写纸和印刷纸、包装纸以及用于液体包装的纸。它们尤其适合纸制品的表面施胶。本发明分散体可以通过所有在表面施胶中合适的方法加工，但它们也可以用于浆内施胶。为了用作胶料，通过加入水而稀释该聚合物水分散体，通常稀释到聚合物含量例如为 0.05–5 重量%。聚合物分散体的量取决于待涂装纸张或纸制品的所需施胶程度。该类制剂溶液可以包含其他物质，例如淀粉、染料、荧光增白剂、生物杀伤剂、纸强度剂、固定剂、消泡剂、助留剂和 / 或助滤剂。

[0097] 该胶料分散体可以借助施胶压机或其他施用装置如薄膜施胶压机、施胶涂布机(speedsizer)或堰辊施加于纸张、纸板或卡纸板上。施加于纸制品表面上的聚合物量例如为 $0.005\text{--}1.0\text{g/m}^2$, 优选 $0.01\text{--}0.5\text{g/m}^2$ 。

[0098] 即使在非常低的剂量下, 本发明聚合物分散体在所有用不同纤维类型由未漂软木、未漂阔叶木、未漂硬木、漂白软木、漂白阔叶木、漂白硬木、脱墨纤维或不同纤维类型的混合物生产的纸张上也显示出优异的施胶效果。此外, 本发明分散体显示出与常规淀粉, 例如土豆淀粉、玉米淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉的非常好的相容性。此外, 本发明分散体在纸幅的生产和干燥之后立即显示出施胶的完全产生。

[0099] 参考下列非限制性实施例更详细地说明本发明。

实施例

[0100] 实施例中所述百分数为重量百分数, 除非上下文中可明显看出。

[0101] 实施例 1

[0102] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口(planschilff)烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105°C 。在 105°C 下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、10g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、55g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时, 启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105°C 下进行 60 分钟后聚合。

[0103] 然后在 85°C 下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后, 在 80°C 下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80°C 下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯和 225g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后, 进行 30 分钟后聚合并将该混合物冷却至 70°C 。然后加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。进一步加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后将反应混合物再搅拌 20 分钟。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T)和 65g 软化水并将该混合物冷却到室温。

[0104] 得到固含量为 30.4 重量%且 LT 值(0.1%)为 92.2%的细碎聚合物分散体。

[0105] 实施例 2

[0106] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105°C 。在 105°C 下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、10g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、55g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时, 启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105°C 下进行 60 分钟后聚合。

[0107] 然后在 85°C 下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后, 在 80°C 下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80°C 下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯和 225g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后, 进行 30 分钟后聚合。然后加入 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后在 5 分钟内计量加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化

氢溶液。然后将反应混合物再搅拌 30 分钟,冷却至 70℃。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并将该混合物冷却到室温。

[0108] 得到固含量为 30.3 重量%且 LT 值(0.1%)为 93.7%的细碎聚合物分散体。

[0109] 实施例 3

[0110] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、10g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、55g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、5g 丙烯酸和 2.5g 萘品油烯。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0111] 然后在 85℃下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯和 225g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后在 5 分钟内计量加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后将反应混合物再搅拌 30 分钟,冷却至 70℃。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并将该混合物冷却到室温。

[0112] 得到固含量为 29.1 重量%且 LT 值(0.1%)为 85.8%的细碎聚合物分散体。

[0113] 实施例 4

[0114] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、10g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、55g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0115] 然后在 85℃下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯、225g 丙烯酸叔丁酯和 2.5g 萘品油烯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后在 5 分钟内计量加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后将反应混合物再搅拌 30 分钟,冷却至 70℃。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并将该混合物冷却到室温。

[0116] 得到固含量为 26.5 重量%且 LT 值(0.1%)为 86.7%的细碎聚合物分散体。

[0117] 实施例 5

[0118] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 155g 苯乙烯、55g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、10g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0119] 然后在 85℃ 下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中,随后冷却至 75℃。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁 (II) 溶液和 5g 浓度为 20 重量%的还原剂溶液 (来自 Bruggemann 的 **Brüggolit®** FF6) 之后,在 75℃ 下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后加入 35g 苯乙烯,立即启动由 20g 苯乙烯和 220g 丙烯酸叔丁酯的混合物构成的单体进料并在 120 分钟内计量加入。与此同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 60 分钟后聚合。然后加入 5g 浓度为 20 重量%的还原剂溶液 (来自 Bruggemann 的 **Brüggolit®** FF6) 和 5g 市售消泡剂 (来自 BASF SE 的 **Afrasil®** T) 并再搅拌 30 分钟。然后再加入 5g 浓度为 20 重量%的还原剂溶液 (来自 Bruggemann 的 **Brüggolit®** FF6),再搅拌 30 分钟并冷却至室温。

[0120] 得到固含量为 30.3 重量%且 LT 值 (0.1%) 为 91.1 重量%的细碎聚合物分散体。

[0121] 实施例 6

[0122] 首先将 101.4g 无水乙酸 (冰醋酸) 置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃ 下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、30g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、5g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、30g 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃ 下进行 60 分钟后聚合。

[0123] 然后在 85℃ 下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁 (II) 溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃ 下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃ 下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯和 225g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后在 5 分钟内计量加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后将反应混合物再搅拌 30 分钟,冷却至 70℃。最后加入 5g 市售消泡剂 (来自 BASF SE 的 **Afrasil®** T) 和 65g 软化水并冷却至室温。

[0124] 得到固含量为 30.3 重量%且 LT 值 (0.1%) 为 93.7%的细碎聚合物分散体。

[0125] 实施例 7

[0126] 首先将 101.4g 无水乙酸 (冰醋酸) 置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃ 下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、30g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、5g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、30g 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、5g 丙烯酸和 2.5g 萘品油烯。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃ 下进行 60 分钟后聚合。

[0127] 然后在 85℃ 下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁 (II) 溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃ 下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后加入在 80℃ 下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯和 225g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后在 5 分钟内计量加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧

化氢溶液。然后将反应混合物再搅拌 30 分钟,冷却至 70℃。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并冷却至室温。

[0128] 得到固含量为 28.6 重量%且 LT 值(0.1%)为 82.5%的细碎聚合物分散体。

[0129] 实施例 8

[0130] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、30g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、5g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、30g 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0131] 然后在 85℃下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯、225g 丙烯酸叔丁酯和 2.5g 萘品油烯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后在 5 分钟内计量加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后将反应混合物再搅拌 30 分钟,冷却至 70℃。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并冷却至室温。

[0132] 得到固含量为 26.5 重量%且 LT 值(0.1%)为 88.4%的细碎聚合物分散体。

[0133] 实施例 9

[0134] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、30g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、5g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、30g 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0135] 然后在 85℃下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃下在 120 分钟内计量加入 40g 苯乙烯和 225g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。然后再加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并冷却至室温。

[0136] 得到固含量为 29.9 重量%且 LT 值(0.1%)为 84.8%的细碎聚合物分散体。

[0137] 实施例 10

[0138] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、30g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、5g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、30g 甲

基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0139] 然后在 85℃下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃下在 120 分钟内计量加入 53g 苯乙烯和 212g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。然后再加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并冷却至室温。

[0140] 得到固含量为 30.4 重量%且 LT 值(0.1%)为 82.4%的细碎聚合物分散体。

[0141] 实施例 11

[0142] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 165g 苯乙烯、10g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、55g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0143] 然后在 85℃下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃下在 120 分钟内计量加入 53g 苯乙烯和 212g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合并冷却至 70℃。然后加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。然后再加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后将反应混合物再搅拌 20 分钟。最后加入 5g 市售消泡剂(来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T) 和 65g 软化水并冷却至室温。

[0144] 得到固含量为 29.8 重量%且 LT 值(0.1%)为 93.1%的细碎聚合物分散体。

[0145] 实施例 12

[0146] 首先将 101.4g 无水乙酸(冰醋酸)置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 155g 苯乙烯、30g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、5g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、30g 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时,启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃下进行 60 分钟后聚合。

[0147] 然后在 85℃下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁(II)溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 80℃下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃下在 120 分钟内计量加入 55g 苯乙烯和 220g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,进行 30 分钟后聚合。然后加入 10g 浓

度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。然后再加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。最后加入 5g 市售消泡剂（来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T）和 65g 软化水并冷却至室温。

[0148] 得到固含量为 31.3 重量%且 LT 值 (0.1%) 为 74.6% 的细碎聚合物分散体。

[0149] 实施例 13

[0150] 首先将 101.4g 无水乙酸（冰醋酸）置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃ 下在 45 分钟内在搅拌下计量加入 155g 苯乙烯、10g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、55g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时，启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃ 下进行 60 分钟后聚合。

[0151] 然后在 85℃ 下将 870g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 1.5g 浓度为 10 重量%的硫酸铁 (II) 溶液和 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后，在 80℃ 下在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 80℃ 下在 120 分钟内计量加入 55g 苯乙烯和 220g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后，进行 30 分钟后聚合并冷却至 70℃。然后加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌 20 分钟。然后再加入 10g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液。然后将反应混合物再搅拌 20 分钟。最后加入 5g 市售消泡剂（来自 BASF SE 的 **Afrasil**[®] T）和 65g 软化水并冷却至室温。

[0152] 得到固含量为 30.4 重量%且 LT 值 (0.1%) 为 72.6% 的细碎聚合物分散体。

[0153] 对比例 1, 根据 WO 05/121195 A1 实施例 6

[0154] 首先将 101.4g 无水乙酸（冰醋酸）置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃ 下在 45 分钟内计量加入 133g 苯乙烯、57g 甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时，启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃ 下进行 30 分钟后聚合。

[0155] 然后在 60℃ 下在 30 分钟内将 971.5g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 7.5g 浓度为 1 重量%的硫酸铁 (II) 溶液和 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后，在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 60℃ 下在 120 分钟内计量加入 119.2g 苯乙烯和 119.2g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后，在 60℃ 下进行 60 分钟后聚合，然后冷却反应混合物。

[0156] 得到固含量为 26.5 重量%且 LT 值 (0.1%) 为 87.5% 的细碎聚合物分散体。

[0157] 对比例 2, 根据 WO 05/121195 A1 实施例 8

[0158] 首先将 101.4g 无水乙酸（冰醋酸）置于具有搅拌器和内部温度测量装置的 2L 磨口烧瓶中并在氮气气氛下加热到 105℃。在 105℃ 下在 45 分钟内计量加入 133g 苯乙烯、57g 丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和 5g 丙烯酸。在单体进料的同时，启动 8.8g 过辛酸叔丁酯在 18.2g 异丙醇中的进料并在 60 分钟内计量加入。然后使反应混合物在 105℃ 下进行 30 分钟后聚合。

[0159] 然后在 60℃ 下在 30 分钟内将 971.5g 软化水加入均相聚合物材料中。在加入 7.5g

浓度为 1 重量%的硫酸铁(II)溶液和 5g 浓度为 10 重量%的抗坏血酸溶液之后,在 30 分钟内加入 20g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。然后在 60℃下在 120 分钟内计量加入 119.2g 苯乙烯和 119.2g 丙烯酸叔丁酯的混合物。同时在 150 分钟内以分开的进料加入 80g 浓度为 5 重量%的过氧化氢溶液。在引发剂进料结束之后,在 60℃下进行 60 分钟后聚合,然后冷却反应混合物。

[0160] 得到固含量为 30.9 重量%且 LT 值(0.1%)为 56.6%的细碎聚合物分散体。

[0161] 测试根据实施例和对比例得到的聚合物分散体的性能特征

[0162] 为了测试在使用中的表面施胶效果,借助实验室施胶压机将本发明分散体和对比分散体施用于测试纸(100%废纸,80g/m²定量,未施胶)上。将降解玉米淀粉的水溶液调节至所需浓度。然后将待测试分散体计量加入该淀粉溶液中以使施胶压机液包含 60g/1 降解玉米淀粉和 0.1-1.5g/1 分散体。

[0163] 然后通过表面施加于未施胶测试纸上测定根据实施例 1-13 以及对比例 1 和 2 得到的分散体的施胶效果。为此,使纸张通过施胶压机两遍,平均增重约 65%。

[0164] 将表面施胶的纸张在干燥箱中于 90℃下干燥。然后将纸张在调节室(23℃,50%相对湿度)中储存过夜,然后测定施胶程度。

[0165] 为了测定表面施胶纸张的施胶程度,根据 DIN 53 132 测定 Cobb₆₀ 和 Cobb₁₂₀ 值。Cobb₆₀ 值定义为与水接触 60s(或在 Cobb₁₂₀ 值的情况下为 120s)的接触时间之后纸页的吸水率(g/m²)。Cobb 值越低,则所用分散体的施胶效果越好。测试结果总结于下表中。

[0166] 表

[0167]

	Cobb ₆₀ 值[g/m ²]			Cobb ₁₂₀ 值[g/m ²]
施加量[g/l]	0.6	0.8	1.1	1.1
实施例1	51	32	28	44
实施例2	39	34	29	43
实施例3	40	35	30	44
实施例4	45	30	29	48
实施例5	111	70	28	46
实施例6	116	82	32	40
实施例7	76	35	29	47
实施例8	83	38	28	46
实施例9	112	96	40	57
实施例10	48	33	27	34
实施例11	41	29	26	33
实施例12	40	30	27	40
实施例13	47	29	25	34
对比例1	140	120	110	126
对比例2	140	125	62	126